

Beim potentiostatischen Einschaltvorgang beobachtet man nach dem kurzen Stromstoß zur Aufladung der Doppelschichtkapazität, daß der Strom von einem niedrigeren Wert auf einen höheren stationären Wert ansteigt. Abb. 28 zeigt als Beispiel einen

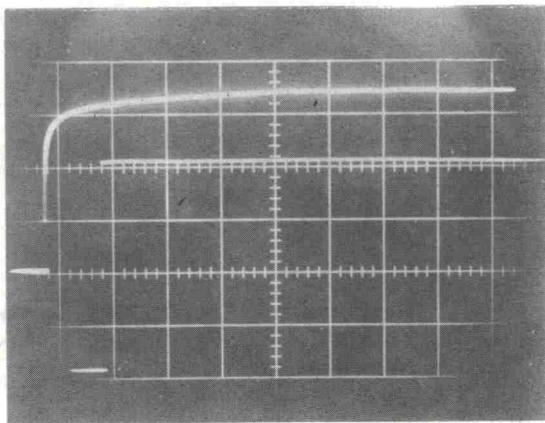


Abb. 28. Oszillogramm des zeitlichen Stromverlaufs (obere Kurve) beim potentiostatischen Einschalten einer konstanten Überspannung von -0.4 V für die Wasserstoffabscheidung an Silber aus 1 m Perchlorsäure + 1 m Natriumperchlorat.

Zeitskala: 1 sec/Einheit, Strom: 5 mA/Einheit, untere Kurve: Spannungsimpuls (0.1 V/Einheit)

Die Nullpunkte der Zeitskala für die beiden Kurven sind gegeneinander verschoben.

solchen Stromverlauf, der nach dem Einschalten einer konstanten Überspannung von $\eta = -400$ mV erhalten wurde. Aus dem exponentiellen Anstieg ließ sich nach (55) der Anfangswert des Stromes $j(0)$ ermitteln. Aus den Anfangsstromspannungskurven und den

stationären Stromspannungskurven ergab sich für den Quotienten D ein innerhalb der Meßgenauigkeit konstanter Wert von $D \approx 1.4$, der mit den von Gerischer und Mehl⁵⁶⁾ angegebenen Werten $D = 1.2 - 1.5$ verglichen werden kann.

Für den Durchtrittskoeffizienten α , den man aus Abb. 29 entnehmen kann, in der stationäre Stromspannungskurven bei 1 bar,

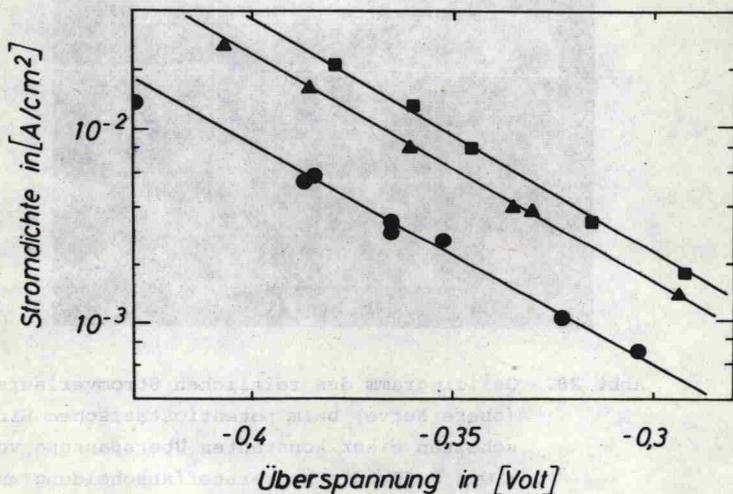


Abb. 29. Stationäre Stromspannungskurven für die Wasserstoffabscheidung an Silber aus 1 m Perchlorsäure + 1 m Natriumperchlorat bei $P = 1$ bar (●), $P = 1.0$ kbar (▲) und $P = 1.75$ kbar (■).

1.0 kbar und 1.75 kbar dargestellt sind, ergibt sich für alle Drucke ein innerhalb der Meßgenauigkeit gleicher Wert von $\alpha = 0.69 \pm 0.03$. Dieser Wert ist etwas größer als der von Gerischer und Mehl⁵⁶⁾ in Schwefelsäure gefundene Wert von